

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Esteramides oxaliques utilisables comme agents antisolaires.

Société dite : CIBA SOCIÉTÉ ANONYME résidant en Suisse.

Demandé le 2 février 1967, à 16^h 20^m, à Paris.

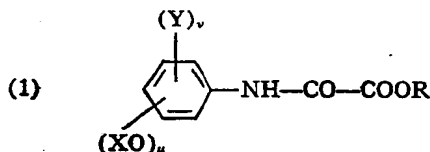
Délivré par arrêté du 12 février 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 12 du 22 mars 1968.)

(Demande de brevet déposée en Suisse le 7 février 1966, sous le n° 1.681/66, au nom de la demanderesse.)

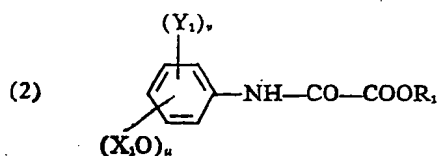
La présente invention concerne la protection de matières organiques qui sont détériorées par l'effet des rayons ultraviolets, pour les protéger contre ce rayonnement au moyen d'esteramides oxaliques spéciaux.

Selon l'invention, on utilise pour la protection contre les rayons ultraviolets des esteramides oxaliques qui répondent à la formule :



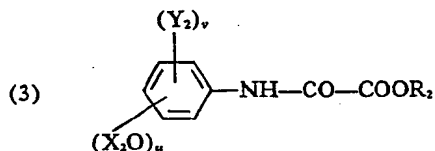
où X est un groupe alkyl à 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe du même genre portant des substituants supplémentaires, de préférence des groupes de carboxyalkylester, un groupe alkényl, un groupe aralkyl ou un groupe acyl aliphatique ou aromatique, Y est un groupe alkyl à 1 à 12 atomes de carbone, un atome d'halogène, un groupe halogénoalkyl, un groupe phényl, un groupe nitrile, un groupe nitro, un groupe alkylamino, un groupe phénylalkyl avec 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkylée, un groupe sulfonique ou sulfamidique, ou encore deux restes Y liés en ortho forment ensemble un noyau aromatique hydrocarboné à 6 maillons et fixé par condensation, et R est un groupe alkyl avec 1 à 18 atomes de carbone, un groupe alkoxyalkyl avec 1 à 6 atomes de carbone, un groupe benzyl, un groupe phényl, un groupe phényl substitué par des groupes alkyl à 1 à 8 atomes de carbone ou des groupes hydroxy, un groupe cyclohexyl ou un groupe furylméthyl, tandis que u et v représentent les nombres 0, 1 ou 2, la somme de u + v étant de 1 à 3 et la valeur 0 comme indice désigne un atome d'hydrogène.

Un intérêt particulier revient à des composés ayant la formule :



où X₁ est un groupe alkyl avec 1 à 18 atomes de carbone, un groupe alkényl ou un groupe aralkyl, Y₁ un groupe alkyl avec 1 à 12 atomes de carbone, un atome d'halogène, un groupe halogénoalkyl, un groupe phényl, un groupe phénylalkyl avec 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkylée ou deux restes Y₁ liés en ortho forment un noyau hydrocarboné aromatique à six maillons et fixé par condensation, R₁ représente un groupe alkyl avec 1 à 18 atomes de carbone, ou un groupe benzyl ou un groupe phényl, tandis que u et v représentent les nombres 0, 1 ou 2, la somme de u + v étant de 1 ou 2 et la valeur 0 comme indice indique un atome d'hydrogène.

Dans le cadre de cette définition, sont particulièrement importants pour la protection de polycondensats, de produits de polyaddition ou de chlorure de polyvinyle contre les effets des rayons ultraviolets, des esteramides oxaliques qui répondent à la formule :

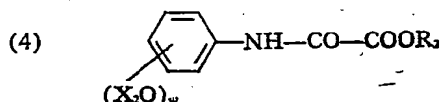


dans laquelle X₂ désigne un groupe alkyl avec 1 à 18 atomes de carbone, qui peut porter comme substituants des groupes Cl—, HO—, alkoxy avec 1 à 4 atomes de carbone, carboxy, carboxyalkylester et carboxyamide avec 1 à 12 atomes de carbone, ou un groupe alkényl avec 3 à 4 atomes de carbone, ou le cas échéant un groupe benzyl portant comme substituants des groupes Cl—

et méthyl; Y_2 est un atome d'hydrogène, un groupe alkyl avec 1 à 12 atomes de carbone, un atome d'halogène, un groupe halogénométhyl, un groupe phényl ou phénylalkyl, R_2 indiquant un groupe alkyl avec 1 à 8 atomes de carbone et u et v représentent le nombre 0, 1 ou 2, la somme de $u + v$ étant de 1 à 2.

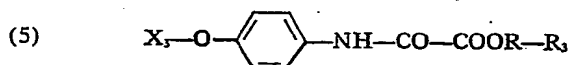
Les modes de mise en œuvre préférés de l'invention concernent un procédé de protection des matières précitées vis-à-vis des rayons ultraviolets à l'aide ou au moyen de catégories spécifiques d'esteramides oxaliques qui répondent aux formules ci-après :

a. Des composés ayant la formule :



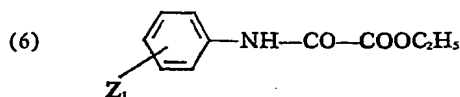
où X_2 est un groupe alkyl avec 1 à 18 atomes de carbone pouvant porter comme substituants des groupes $Cl-$, $HO-$, alkoxy avec 1 à 4 atomes de carbone, carboxy, carboxyalkylester et carboxyamide avec 1 à 12 atomes de carbone, un groupe alkényl contenant 3 à 4 atomes de carbone, ou un groupe benzyl portant éventuellement comme substituants des groupes $Cl-$ et méthyl, R_2 est un groupe alkyl avec 1 à 8 atomes de carbone et w représente le nombre 1 ou 2.

b. Des composés ayant la formule :



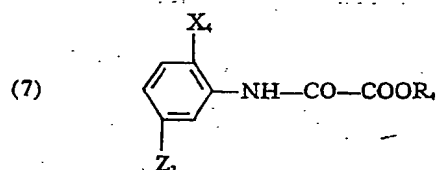
où X_3 est un groupe alkyl avec 1 à 18 atomes de carbone, un groupe benzyl, un groupe acyl aliphatique ou aromatique avec jusqu'à 12 atomes de carbone, un groupe allyl, un groupe carbalkoxyalkyl avec jusqu'à 6 atomes de carbone et R_3 un groupe alkyl avec jusqu'à 18 atomes de carbone, un groupe benzyl, un groupe alkoxyalkyl avec jusqu'à 4 atomes de carbone, un groupe cyclohexyl ou un groupe phényl, qui peut porter lui-même des groupes alkyl avec jusqu'à 4 atomes de carbone ou des groupes hydroxy.

c. Des composés ayant la formule :



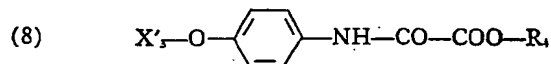
où Z_1 est un groupe alkyl avec 1 à 6 atomes de carbone, un groupe alkoxy avec 1 à 8 atomes de carbone, un groupe alkylamino portant des groupes alkyl avec 1 à 4 atomes de carbone, un atome d'halogène pris parmi Cl et Br , un groupe trifluorométhyl ou un groupe nitro.

d. Des composés ayant la formule :



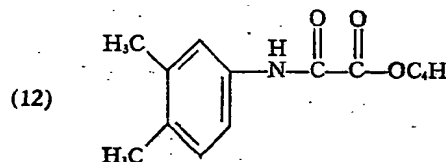
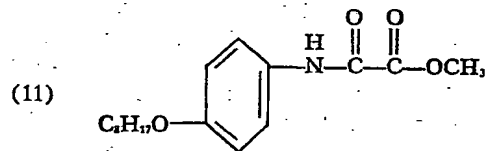
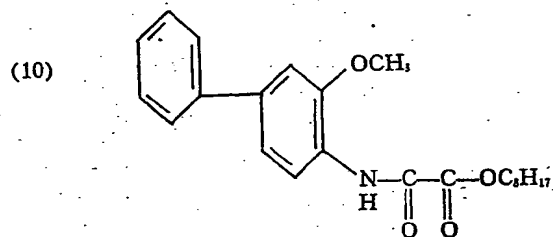
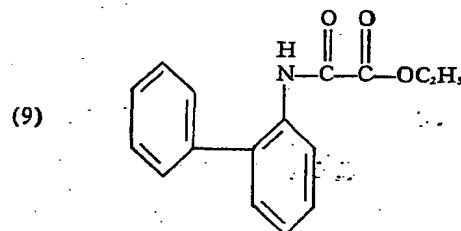
où X_4 est un groupe alkoxy avec 1 à 4 atomes de carbone et Z_2 un groupe alkoxy ou alkyl avec 1 à 4 atomes de carbone ou un atome d'halogène et R_4 désigne un groupe méthyl ou éthyl.

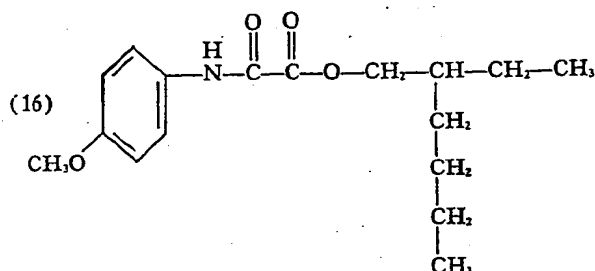
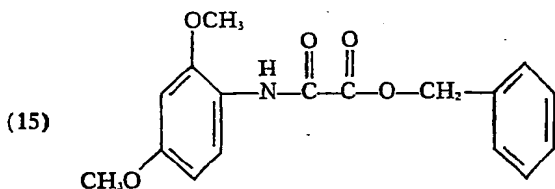
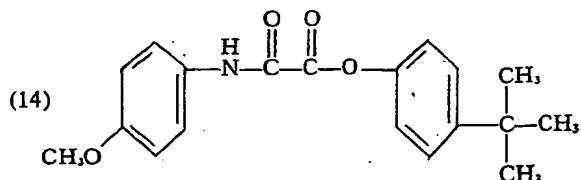
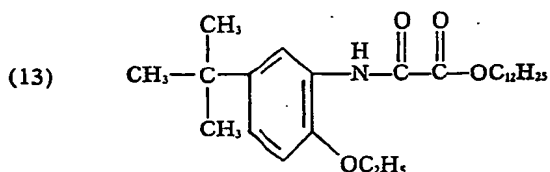
e. Des composés ayant la formule :



où X'_5 est un groupe alkyl avec 1 à 4 atomes de carbone, et R_4 un groupe méthyl ou éthyl, ces composés étant particulièrement appropriés à la protection du chlorure de polyvinyle contre les rayons ultraviolets.

Parmi le très grand nombre des esteramides oxaliques utilisables selon l'invention, on énumère à titre non limitatif les suivants :

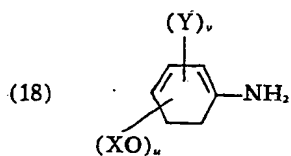




On peut préparer les esteramides oxaliques à utiliser selon l'invention d'après des procédés connus d'amidation de l'acide oxalique ou de ses esters en faisant réagir l'acide oxalique, des semi-esters oxaliques ou des diesters oxaliques contenant des restes identiques ou différents sur les amines primaires correspondantes. Un procédé nouveau et particulièrement utile pour l'obtention des esteramides oxaliques de formule (1) consiste à faire réagir des diesters oxaliques de formule (17) :



sur des amines primaires aromatiques de formule :



(X, Y, R, u et v ayant la signification indiquée pour la formule 1), à l'état fondu ou dans des solvants organiques inertes et en présence d'acide borique anhydre. La quantité d'acide borique à utiliser se monte dans ce cas à 0,1-5 % en poids, par rapport à celui de l'ester oxalique. Les tem-

pératures de réaction sont comprises en général entre 50 et 250°C et de préférence entre 100 et 150°C. Les solvants utilisables sont ceux qui sont chimiquement indifférents vis-à-vis des réactifs dans les conditions de réaction existantes. On signale comme exemples de tels solvants : le benzène, le toluène, le chlorobenzène et surtout ceux qui ont un point d'ébullition situé au-dessus de 140°C, comme le di- et trichlorobenzène, des polyalcools, comme le diéthylèneglycol-diéthyl-éther, ainsi que des hydrocarbures à point d'ébullition élevé, comme le p-cymène et d'autres.

Quand on utilise de tels solvants, on effectue la condensation avec élimination de l'alcool scindé.

La condensation en présence d'acide borique est non seulement très économique, mais elle permet surtout d'abréger fortement les temps de réaction et *vice versa* aussi les températures réactionnelles. De cette manière des composés connus peuvent être obtenus non seulement avec des rendements meilleurs, mais on peut aussi préparer d'une manière avantageuse des composés qui n'étaient jusqu'ici pas accessibles par suite de leur sensibilité thermique.

On peut également faire varier le reste ester R dans les esteramides oxaliques précités en effectuant une trans-estérification (de préférence du méthyl- ou de l'éthyl-ester) en présence de quantités catalytiques d'un métal alcalin ou d'un alcoolate de métal alcalin et d'un alcool servant de solvant pour la trans-estérification (cet alcool étant utilisé en excès).

Une autre possibilité de variation du reste ester R consiste à transformer le semi-amide oxalique (obtenu lui-même à partir de l'acide oxalique et d'une amine primaire ou par saponification du méthyl- ou éthylester de l'esteramide oxalique) en un chlorure d'acide (par exemple au moyen de chlorure de thionyle ou de pentachlorure de phosphore selon des procédés connus), ceci à des températures de 0 à 100°C et dans un solvant inerte, par action sur l'alcool approprié ou sur le sel alcalin d'un phénol.

Tous les composés comportant des groupes hydroxy modifiés (par exemple des groupes alkoxy ou alkényloxy) peuvent bien entendu être obtenus par condensation primaire des amines aromatiques portant des groupes hydroxy libres sur des esters oxaliques et par modification subséquente de ces groupes hydroxy selon des procédés connus d'éthérification et d'estérification.

Les esteramides oxaliques décrits ci-dessus peuvent être utilisés en principe pour la protection de toutes les matières organiques qui peuvent être endommagées ou détruites sous une forme quelconque par l'effet d'un rayonnement ultraviolet, car les dérivés oxaliques de ce genre présentent une absorption prononcée dans la zone du spectre qui est normalement nuisible. Ces effets nuisibles provenant de la même cause, c'est-à-dire du rayonnement ultraviolet, peuvent

avoir des conséquences très diverses, par exemple une altération de couleur, une modification des qualités mécaniques (friabilité, fendillement, résistance à la déchirure, résistance au pliage, résistance à l'abrasion, élasticité et vieillissement) ou produire des réactions chimiques indésirables (décomposition de substances chimiques sensibles, par exemple de médicaments), des transpositions photochimiques, des oxydations, etc. (par exemple l'oxydation des huiles contenant des acides gras non saturés), ou encore des phénomènes de brûlures et d'irritation (par exemple sur la peau humaine) et encore d'autres effets nuisibles.

Les matières organiques à protéger peuvent par conséquent appartenir aux catégories les plus diverses et se présenter à un état de transformation très varié et à divers états physiques, leur caractéristique commune résidant dans la sensibilité vis-à-vis des rayons ultraviolets.

Des matières organiques de ce genre peuvent présenter un poids moléculaire élevé et aussi un poids moléculaire faible.

Comme substances à poids moléculaire faible ou élevé qu'on peut protéger ou stabiliser grâce au procédé de l'invention, on signale à titre non limitatif les suivantes : des matières naturelles organiques qu'on utilise en pharmacie (pour des médicaments), des colorants sensibles à la lumière ultraviolette, des composés qui se décomposent à la lumière à titre d'aliments ou qui sont contenus dans des aliments (par exemple des acides gras non saturés contenus dans des huiles) etc. Les dérivés oxaliques conformes à l'invention sont surtout précieux pour protéger des produits de polycondensation, de polyaddition et aussi le chlorure de polyvinyle, ainsi que des préparations cosmétiques.

Comme matières organiques à base de polymérisats qu'on peut protéger selon l'invention, on mentionne par exemple les suivantes :

Des polymérisats à base d'acides carboxyliques α,β -non saturés, des acrylates, des acrylamides et l'acrylonitrile ; des polymérisats à base d'halogénure de vinyle et de vinylidène ainsi que de vinylesters, des aldéhydes et cétones non saturés, des composés alkylés, d'autres produits de polymérisation obtenus par exemple par scission d'un cycle, comme les polyamides de type polycaprolactame, en outre des polymérisats du formaldéhyde, ou des polymères obtenus aussi bien par polyaddition que par polycondensation, comme les polyéthers, les polythioéthers, les polyacétals et les thioplastes.

Comme exemples de polycondensats et de produits d'addition polymérisés entrant surtout en ligne de compte, on cite :

1° Des produits de polycondensation ou des condensats préliminaires à base de composés bi- ou polyfonctionnels comportant des groupes condensables, leurs produits d'homocondensation et de condensation mixte ainsi que des produits pro-

venant d'un traitement subséquent, par exemple des polyesters saturés (comme le téréphtalate de polyéthylène) ou non saturés (comme les polycondensats d'acide maléique-di-alcool et leurs produits de réification avec des monomères vinyliques pouvant être fixés par polymérisation), des alcools non ramifiés ou ramifiés ou des polyalcools (par exemple des résines alkydes), des polyamides (comme l'adipate d'hexaméthylènediamine), des maléïnates résineux, des résines de mélamine, des résines phénoliques (par exemple des Novolaques), des résines d'aniline, ou leurs condensats préliminaires et des produits similaires, comme les polycarbonates, les résines silicées, etc.

2° Des produits de polyaddition, comme les polyuréthanes (réifiés ou non) et les résines d'époxyde.

Comme matières organiques, qu'on peut protéger par le procédé de l'invention, on signale en outre :

a. Des matières organiques semi-synthétiques, par exemple les esters celluloseux ou les esters mixtes (acétate, propionate), la nitrocellulose, les éthers celluloseux, la cellulose régénérée (viscose, cellulose cupro-ammoniacale) ou les produits résultant de leur traitement, et les matières synthétiques à base de caséine ;

b. Des matières organiques naturelles animales ou végétales, par exemple à base de cellulose ou de protéines, comme la laine, le coton, la soie, le liber, le jute, le chanvre, les peaux et les poils, le cuir, des masses de bois finement divisé, des résines naturelles (comme la colophane et surtout les résines pour laques), la gélatine, les colles, ainsi que le caoutchouc, la gutta-percha, le balata, ainsi que leurs produits de traitement et de modification, des produits de décomposition partielle pouvant être obtenus par transformation de groupes réactifs.

Les matières organiques considérées peuvent se présenter à des états de traitement très divers (matières brutes, produits semi-finis ou finis) et à divers états physiques. On peut les utiliser à l'état d'articles mis en forme très divers, par exemple à l'état de corps ayant en prédominance trois dimensions, tels que les profilés, les récipients ou des pièces diverses, les copeaux ou granules, les matières mousse ; ou de corps ayant principalement deux dimensions, comme les films, feuilles, laques, imprégnations et enduisages, ou des corps ayant essentiellement une seule dimension, comme les fils, fibres, floches, crins et câbles. Les matières précitées peuvent aussi se présenter à l'état non mis en forme et en une répartition très diverse homogène ou non et à différents états physiques, par exemple à l'état de poudres, de solutions, d'émulsions normales ou inversées (crèmes), de dispersions, de latex, de sols, de gels, de mastics, de cires ou de masses collantes ou à étaler, etc.

Les matières fibreuses peuvent être utilisées

aux états de transformation les plus divers, qui sont essentiellement non textiles, par exemple sous forme de fils, filés, nappes de fibres, feutres, ouates, matières tontisses ou sous formes de tissus textiles ou encore de matières textiles composites, de tricots, de papiers, de cartons, etc.

On peut utiliser les stabilisants contre les rayons ultraviolets, par exemple aussi d'une des manières suivantes :

a. Dans des préparations cosmétiques, telles que les parfums, les savons colorés ou non et les produits pour le bain, les crèmes pour la peau et le visage, les poudres, les répulsifs et surtout les huiles et les crèmes antisolaires ;

b. En mélange avec des colorants ou des pigments ou en addition à des bains de teinture, ou des couleurs d'impression, d'enlèvement ou de réserve ; en outre, pour le traitement subséquent de teintures, d'impressions ou d'impressions-enlèvements ;

c. En mélange avec des véhicules dits « carriers », avec des antioxydants, d'autres agents protecteurs contre la lumière, des stabilisants vis-à-vis des effets de la chaleur ou des agents chimiques de blanchiment ;

d. En mélange avec des agents de réification, des apprêts, comme l'amidon, ou des apprêts synthétiques ;

e. En combinaison avec des détergents, les détergents et stabilisants pouvant être aussi ajoutés séparément aux bains de lavage à utiliser ;

f. Dans des couches de gélatine pour la photographie ;

g. En combinaison avec des supports polymérisés (produits de polymérisation, de polycondensation ou de polyaddition), les stabilisants étant incorporés éventuellement conjointement avec d'autres substances sous une forme dissoute ou dispersée, par exemple pour des agents d'enduisage, d'imprégnation ou de liaison (solutions, dispersions, émulsions) pour des textiles, des nappes de fibres, du papier ou du cuir ;

h. Comme additifs à des produits industriels divers pour diminuer leur vitesse de vieillissement, par exemple comme additifs à des colles, des adhésifs, des peintures, etc.

Les nouveaux agents stabilisants vis-à-vis des rayons ultraviolets sont incorporés avantageusement aux matières avant ou pendant leur mise en forme. On peut les ajouter par exemple lors de la fabrication de films, de feuilles, de rubans ou d'articles moulés à la masse de moulage ou à la masse de moulage par injection ou les dissoudre avant le filage dans une masse à filer, ou encore les disperser ou les diviser finement d'une autre manière. Les agents protecteurs peuvent aussi être ajoutés aux substances de départ, aux mélanges réactionnels ou aux produits intermédiaires servant à l'obtention de matières organiques entièrement synthétiques ou semi-synthétiques, donc aussi avant ou pendant une réaction

chimique, par exemple une polycondensation (donc aussi aux prépolymères) ou une polyaddition.

Une variante importante de l'application des stabilisants à utiliser selon l'invention consiste à incorporer ces produits à une couche protectrice destinée à protéger les produits juxtaposés. On peut obtenir cette protection en appliquant les agents d'absorption des rayons ultraviolets sur une couche superficielle (d'un film, d'une fibre ou d'un corps mis en forme à plusieurs dimensions). On peut obtenir ce résultat à la manière d'un procédé de teinture ou on peut incorporer la substance active à une pellicule polymérisée (polycondensat ou produit de polyaddition), selon des procédés connus d'enduisage en surface par des substances polymères, ou on peut faire diffuser la substance active à l'état dissous au moyen d'un solvant approprié dans la couche superficielle ou l'y introduire par gonflement. Une autre variante importante consiste à incorporer le produit absorbant les rayons ultraviolets à un support auto-sustentateur et ayant essentiellement deux dimensions, par exemple à une feuille ou à la paroi d'un récipient, pour éloigner ainsi de la substance contenue les rayons ultraviolets (exemples : vitrines, pellicules, emballages transparents, flacons).

Il résulte à l'évidence de ce qui précède, qu'en plus de la protection du substratum ou du support qui contient l'agent absorbant les rayons ultraviolets, on obtient simultanément la protection d'autres produits accompagnant le substratum, par exemple de colorants, d'anti-oxydants, de désinfectants, d'antistatiques et d'autres apprêts ou plastifiants ou produits de charge.

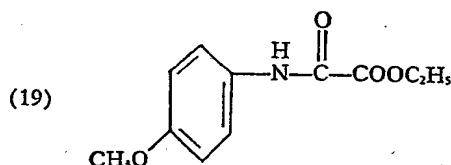
Suivant la nature de la substance à protéger ou à stabiliser, ou sa sensibilité ou l'application technique de la protection et de la stabilisation, les quantités nécessaires du stabilisant peuvent varier entre des limites très espacées, par exemple entre environ 0,01 et 10 % en poids, par rapport à la quantité du substratum à protéger. Dans la pratique, on peut se contenter de quantités allant d'environ 0,2 à 2 % en poids.

Dans les procédés de préparation et dans les exemples indiqués ci-après, les parties et pourcent s'entendent en poids, sauf mention contraire. Les points de fusion sont non corrigés.

Procédés de préparation

(surtout pour les composés mentionnés)
sur le tableau A ci-après).

1° On agite pendant 4 heures à 110-115 °C 37 parties de p-anisidine, 50 parties d'oxalate de diéthyle et 0,5 partie d'acide borique, l'alcool formé étant éliminé en continu par distillation. On dissout ensuite le produit fondu dans 250 parties d'alcool bouillant, on élimine par filtration le diamine non dissous et on ajoute au filtrat 500 parties d'eau, ce qui fait précipiter le produit ayant la formule :



à l'état de cristaux pratiquement incolores. Le produit recristallisé deux fois dans un mélange d'alcool-eau fond à 107-108 °C.

Analyse: $C_{11}H_{13}O_4N$.

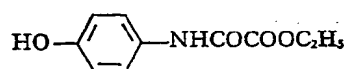
Calculé (%):

C: 59,18; H: 5,87; N: 6,28.

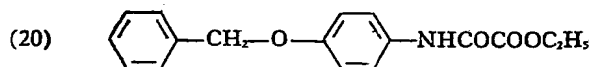
Trouvé (%):

C: 59,26; H: 6,00; N: 6,02.

2° On dissout 20,9 parties du composé de formule:



(préparé à partir du p-aminophénol et de l'oxalate de diéthyle en présence d'une quantité d'acide borique catalytique à des températures de 120 à 130 °C) dans 50 parties de diméthylsulfoxyde à 20 °C. On ajoute, à 0 °C, 14 parties de carbonate de potassium anhydre et 18 parties de bromure de benzyle. On agite le mélange réactionnel ensuite pendant 6 heures à 0 °C, puis pendant 2 heures à 10 °C et enfin pendant 16 heures à la température ordinaire. On précipite avec de l'alcool et de l'eau le produit ayant la formule:



à partir de la solution réactionnelle (22 parties). Pour la purification, on recristallise le produit brut dans du benzène, en ajoutant une terre décolorante de marque « Tonsil NFF » et du cyclohexane. Après deux recristallisations et une chromatographie sur de l'oxyde d'aluminium d'acti-

vité III avec du benzène, on obtient pour ce produit un point de fusion de 107-108 °C.

Analyse: $C_{17}H_{17}O_4N$.

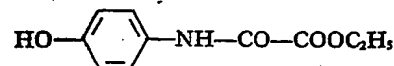
Calculé (%):

C: 68,21; H: 5,73; N: 4,68.

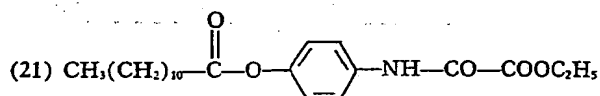
Trouvé (%):

C: 68,35; H: 5,52; N: 4,65.

3° On chauffe au reflux pendant 2 heures 10,5 parties du composé de formule:



avec 13,2 parties de chlorure de lauroyle dans 30 parties de chlorobenzène. On ajoute 1,5 partie de terre de silice pour la décoloration, on filtre et on verse, en agitant, le filtrat dans 50 parties d'alcool chaud. On sépare par filtration à la trompe le produit qui a cristallisé, on le lave avec 20 parties de méthanol et on le sèche. On obtient ainsi 15,5 parties du composé de formule:



fondant à 106-107 °C.

Analyse: $C_{22}H_{33}O_4N$.

Calculé (%):

C: 67,49; H: 8,50; N: 3,58.

Trouvé (%):

C: 67,43; H: 8,77; N: 3,56.

Les composés indiqués ci-après sur le tableau A sont préparés d'une manière identique ou analogue. Sur ce tableau A, on mentionne dans:

La colonne I: le n° du produit;

La colonne II: la formule de structure;

La colonne III: le point de fusion non corrigé, en °C;

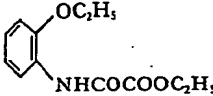
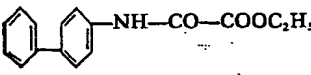
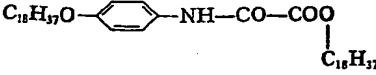
La colonne IV: l'analyse de C, H, N, (première ligne valeur calculée, deuxième ligne valeur trouvée).

TABLEAU A

I	II	III	IV		
22		128 -129	44.69 44.66	3.07 3.17	4.74 4.89
23		171 -172	50.42 50.72	4.23 4.47	11.76 11.83
24		144* -145	56.91 57.02	5.97 5.87	5.53 5.38

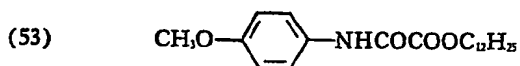
I	II	III	IV		
25		118 -119	61.00 61.30	6.83 6.61	11.86 12.01
26		152 -153	52.76 52.63	4.43 4.30	6.15 6.40
27		157 -158	44.14 44.88	3.70 3.67	5.15 5.18
28		60 - 61	63.75 63.79	6.32 6.29	6.76 6.87
29		70 - 71	65.14 65.42	6.83 6.86	6.33 6.31
30		51 - 52	65.14 64.98	6.83 7.03	6.33 6.47
9		113 -114	71.36 71.30	5.61 5.74	5.20 5.21
31	$\text{H}_{17}\text{C}_9\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	59 - 60.5	67.26 67.40	8.47 8.19	4.36 4.64
32	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	117 -118	57.37 57.60	5.22 5.25	5.58 5.50
33	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	162 -163	65.17 65.12	4.82 4.77	4.47 4.46
34	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	153 -154	58.72 58.88	4.06 4.04	4.03 3.93
35	$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	158 -160	68.28 68.37	6.28 6.49	3.79 3.90
36	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	92.5- 93	62.64 62.66	6.07 5.91	5.62 5.52
37	$\text{C}_{10}\text{H}_{37}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCOOC}_2\text{H}_5$	87.5- 88	72.84 72.59	10.26 10.01	3.03 2.77

I	II	III	IV		
38	<chem>C2H5OOCCH2-O-C6H4-NHCOCOOC2H5</chem>	112 -113	56.94 56.52	5.80 5.69	4.74 4.58
39	<chem>C2H5O-C6H4-NHCOCOOC2H5</chem>	109.5-110.5	60.75 60.94	6.37 6.34	5.90 6.06
40	<chem>C1=CC=C2C(=C1)C(=CC=C2)NHCOCOOC2H5</chem>	119.5-120	69.12 69.17	5.39 5.29	5.76 5.70
41	<chem>C1=CC=C2C(=C1)C(=CC=C2)NHCOCOOC2H5</chem>	107 -108	69.12 69.53	5.39 5.51	5.76 5.83
42	<chem>COc1cc(NHCOCOOC2H5)cc(OC)c1</chem>	80 - 81.5	56.91 56.98	5.97 5.96	5.53 5.51
43	<chem>COc1cc(NHCOCOOC2H5)ccc1C</chem>	73.5- 74	60.75 60.79	6.37 6.24	5.90 5.91
44	<chem>COc1cc(NHCOCOOC2H5)cc(C)c1Cl</chem>	102.5-103.5	53.64 53.38	5.19 5.25	5.16 5.08
45	<chem>COCCc1cc(NHCOCOOC2H5)ccc1C</chem>	98 - 99	62.14 62.04	6.82 6.65	5.57 5.27
46	<chem>COc1cc(NHCOCOOC2H5)cc(Cl)c1</chem>	79 - 79.5	51.27 51.20	4.69 4.66	5.44 5.51
47	<chem>COCCc1cc(NHCOCOOC2H5)cc(OC)c1</chem>	86.5- 87.5	59.77 59.82	6.81 6.89	4.98 4.92
48	<chem>N#Cc1ccc(NHCOCOOC2H5)cc1</chem>	189 -190	60.54 60.46	4.62 4.64	12.84 12.90
49	<chem>COc1cc(NHCOCOOC2H5)ccc1</chem>	86 - 87	59.18 59.24	5.87 5.93	6.28 6.26
50	<chem>NS(=O)(=O)c1cc(NHCOCOOC2H5)ccc1OC</chem>	175 -175.5	43.70 43.79	4.67 4.73	9.27 9.18

I	II	III	IV		
51		80 - 81	60.75 60.68	6.37 6.27	5.90 6.05
52		130 -131	71.36 71.35	5.61 5.44	5.20 5.22
52a		98 - 99.5	77.02 77.97	11.61 11.77	2.04 2.12

Exemples de préparation concernant le tableau B. — On dissout 11,15 parties du composé de formule (19) dans 20 parties d'alcool et on ajoute 22,3 parties d'alcool laurylique et 0,5 partie de sodium métallique. On chauffe le mélange, tout en agitant, et on distille en continu l'alcool existant et l'alcool formé au cours de la réaction. Après cela, on fait bouillir le mélange pendant 6 heures au reflux.

Pour le traitement, on ajoute au mélange réactionnel 400 parties de chlorobenzène et on lave deux fois avec de l'eau la solution chlorobenzénique. Ensuite, on distille le chlorobenzène, on reprend l'huile restante dans 100 parties d'acétone et on ajoute de l'eau jusqu'au début d'un trouble. Par refroidissement dans un bain glacé, on obtient la cristallisation du composé de formule:



avec un rendement de 9,1 parties. Une recristallisation dans un mélange acétone/eau fournit le

produit à analyser, qui présente un point de fusion de 61-62°C.

Analyse: $C_{21}H_{25}O_4N$.

Calculé (%):

C: 66,42; H: 8,20; N: 4,56.

Trouvé (%):

C: 66,65; H: 8,13; N: 4,33.

D'une manière absolument analogue, ou par une transestérification, telle que décrite ci-dessus, on a pu préparer les composés mentionnés sur le tableau B, qui démontrent les possibilités de variation du reste R. Sur ce tableau on indique par:

La colonne I: le n° du produit;

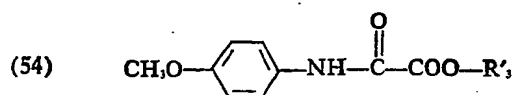
La colonne II, Tab. B₁: le reste ester R' selon la formule (54);

La colonne II, Tab. B₂: la formule de structure;

La colonne III: le point de fusion en °C (non corrigé);

La colonne IV: les résultats de l'analyse, (première ligne: valeur calculée, deuxième ligne: valeur trouvée).

TABLEAU B₁



I	II	III	IV		
55	R' = -CH ₃	138.5 — 139.5	57.41 57.54	5.30 5.29	6.70 6.79
56	-C ₂ H ₅	73.5 — 74.5	60.75 60.76	6.37 6.23	5.90 5.94
57	-C ₄ H ₉	75 — 76	62.14 62.15	6.82 6.94	5.57 5.63
58	-C ₈ H ₁₇	61 — 62	66.42 66.65	8.20 8.13	4.56 4.33
59	-C ₁₁ H ₂₃	95.5 — 96.5	72.44 72.27	10.13 10.16	3.13 3.00

I	II	III	IV		
16		66.5 — 68	66.42 — 66.76	8.20 — 8.08	4.56 — 4.47
60		104.5 — 105	67.36 — 67.64	5.30 — 5.50	4.91 — 4.81
61	R = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	86.5 — 87.5	56.91 — 56.96	5.97 — 5.95	5.53 — 5.74
62		120 — 120.5	64.96 — 65.28	6.91 — 6.81	5.05 — 5.28

TABLEAU B₂

I	II	III	IV		
11	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCOOCH}_3$	95 — 95.5	66.42 — 66.54	8.20 — 8.34	4.56 — 4.76
63	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCOO}-\text{C}_6\text{H}_{17}$	63 — 64	71.07 — 71.17	9.69 — 9.73	3.45 — 3.68
64	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCOO}-\text{C}_6\text{H}_5$	55.5 — 56.5	68.74 — 69.06	8.94 — 8.88	4.01 — 4.30
65		83 — 84	58.42 — 58.53	6.41 — 6.30	5.24 — 5.22

Exemples. — Dans les exemples ci-après, les parties et pour cent s'entendent, sauf mention contraire, en poids. Les exemples concernent des représentants typiques des sous-groupes de composés conformes à l'invention. En principe, tous les composés mentionnés ci-dessus ainsi que les composés équivalents sont appropriés, en tenant compte seulement de la solubilité du composé dans le substratum à utiliser, solubilité que l'on peut déterminer par un simple essai. Le cas échéant il faut encore tenir compte de ce que le maximum d'absorption du composé à incorporer peut être influencé par les substituants présents dans le reste aromatique.

Exemple 1. — On prépare tout d'abord une pellicule d'acétyl-cellulose d'environ 50 μ d'épaisseur en versant une solution acétonique à 10 % d'acétylcellulose, qui contient 1 % (par rapport à l'acétylcellulose) du composé répondant à la formule (19). Après séchage, on obtient les valeurs ci-après pour le passage en % de la lumière :

(Voir tableau colonne ci-contre)

Les composés de formules (9), (24), (30) et (44) se comportent d'une manière analogue.

Longueur d'onde m μ	Transparence en %	
	Non exposé	Exposé (100 h au fadéomètre)
270 à 300	0	0
310	3	3
320	5	5
330	12	12
340	30	30
350	50	50

Exemple 2. — On lamine sur une calandre, à 145-150 °C, une pâte formée de 100 parties de chlorure de polyvinyle, 59 parties en volume de phtalate de dioctyle et 0,5 partie du composé de formule (9), pour obtenir une feuille d'environ 0,5 mm. La feuille de chlorure de polyvinyle ainsi obtenue absorbe les rayons ultraviolets entre 280 m μ et 340 m μ .

A la place du composé de formule (9), on peut également utiliser par exemple l'un des composés (19), (24), (40), (47), (52) ou (58).

Exemple 3. — On lamine sur une calandre, à 130-140 °C, un mélange de 100 parties de polyéthylène et de 0,2 partie du composé de formule (9), pour obtenir une feuille que l'on presse à 150 °C.

La feuille de polyéthylène ainsi obtenue est pratiquement imperméable à la lumière ultraviolette entre 280 et 350 mμ.

A la place du composé de formule (9), on peut par exemple aussi utiliser l'un des composés (19), (24), (40), (47), (49) ou (52).

Exemple 4. — On lamine sur une calandre à 170°C, jusqu'à obtention d'une feuille, un mélange de 100 parties de polypropylène et de 0,5 partie d'un des composés de formule (9), (19), (24), (30), (43), ou (51). On presse cette feuille à 230-240°C sous une pression maximale de 40 kg/cm² pour former une plaque de 1 mm d'épaisseur.

Les plaques ainsi obtenues sont pratiquement imperméables à la lumière ultraviolette entre 280 et 350 mμ.

Exemple 5. — On dissout 0,5 partie du composé de formule (9) dans 1,8 partie de monostyrène et on ajoute 0,5 partie d'une solution de naphtérate de cobalt dans le monostyrène, contenant 1 % de cobalt. On ajoute 40 parties d'un polyester non saturé à base d'acide phtalique, d'acide maléique et d'éthylèneglycol dans du monostyrène, puis on agite le tout pendant 10 minutes. Après addition goutte à goutte de 1,7 partie d'une solution de catalyseur (peroxyde de méthyléthylcétone dans le phtalate de diméthyle), on coule la masse bien mélangée, mais exempte de bulles d'air, entre deux plaques de verre. Après environ 20 minutes, la plaque de polyester, d'une épaisseur de 1 mm, est suffisamment solidifiée pour qu'on puisse la retirer du moule. Cette plaque est pratiquement imperméable à la lumière ultraviolette entre 280 et 350 mμ.

A la place du composé de formule (9), on peut aussi utiliser l'un des composés de formule (20), (27), (28), (40), (46) ou (59).

Exemple 6. — On polymérise au préalable 25 g de monostyrène distillé dans un flacon bouché, dans une étuve à 90°C et pendant 2 jours. On introduit, lentement et en agitant, dans cette masse visqueuse 0,5 g d'un composé de formule (9), (19), (24), (30), (37), (52) ou (65) ainsi que 0,050 g de peroxyde de benzoyle. On verse ensuite le mélange dans un moule carré de feuille d'aluminium et on le maintient pendant 1 jour à 70°C. Après la solidification complète et le refroidissement de la masse, on brise le moule. On comprime ensuite le bloc dans une presse hydraulique à une température de 138°C et sous une pression de 150 kg/cm² pour former une plaque de 1 mm d'épaisseur.

Les plaques de polystyrène obtenues de cette manière sont pratiquement imperméables à la lumière ultraviolette entre 280 et 350 mμ. Elle sont entièrement incolores. Lors de l'exposition dans le fadéomètre, on peut constater une amélioration nette de la stabilité à la lumière, étant donné que les plaques de polystyrène, qui contiennent des composés ayant les formules précitées, ne présentent aucun jaunissement après exposition de 200 heures, tandis que des plaques

ne contenant pas ces additifs sont fortement jaunies. Les autres composés mentionnés sur le tableau ont une efficacité analogue.

Exemple 7. — On dissout dans 40 g d'une laque claire de nitrocellulose (à 25 %) 0,2 g d'un composé de formule (9), (24), (30), (47), (51) ou (55). On étale uniformément la laque sur des plaques de bois d'érable à l'aide d'une racle, cette laque étant complètement séchée après peu de temps. L'addition des absorbants précités des rayons ultraviolets à cette laque ne modifie aucunement la nuance du bois. La nuance claire du bois laqué n'est pas altérée même après plusieurs jours d'exposition sous une lampe à rayons ultraviolets, à la condition que la laque contienne les composés précités à une concentration d'environ 1 %. Au contraire, le bois non traité fonce déjà après peu de jours dans les mêmes conditions d'exposition.

On obtient des résultats similaires quand on utilise des laques de résine acrylique ou de résine alkyde-mélanine et d'autres composés mentionnés sur le tableau.

Exemple 8. — On agite ensemble pendant environ 15 secondes 8 g de toluylène-2,4-diisocyanate/toluylène-2,6-diisocyanate (mélange 65:35) et 20 g d'un polyester faiblement ramifié obtenu à partir d'acide adipique, de diéthylèneglycol et de triol indice d'hydroxyle 60). On ajoute ensuite 2 cm³ d'un mélange de catalyseur (formé de 6 cm³ d'une amine tertiaire, 3 cm³ d'un dispersant, 3 cm³ d'un stabilisant et 2 cm³ d'eau) ainsi que 0,56 g d'un composé de formule (9), (19), (24), (40), (45) ou (49), puis on agite brièvement. Il se forme une nappe mousseuse que l'on place après 30 minutes dans un bain d'eau. Après encore 30 minutes, on lave bien la peau obtenue avec de l'eau et on la sèche à la température ordinaire.

L'addition de l'un des absorbants de la lumière ultraviolette précités renforce la stabilité lors de l'exposition dans l'appareil « Xenotest ». Les absorbants ci-dessus peuvent aussi être aisément incorporés à de nombreux autres polyuréthanes qui sont obtenus par polyaddition d'isocyanates.

Les autres composés mentionnés sur le tableau ont une efficacité analogue.

Exemple 9. — On dissout 0,2 g du composé de formule (19), (22), (26) à (30), (31), (37) ou (49) dans 10 g d'huile d'olive pure. La dissolution se fait rapidement et sans chauffage. Une couche de 50 μ d'épaisseur de cette solution absorbe la lumière ultraviolette jusqu'à 340 mμ.

De la même façon, on peut aussi utiliser d'autres huiles grasses et des crèmes ou des émulsions en cosmétique, pour y dissoudre les produits précités et d'autres qui sont mentionnés dans la description.

Exemple 10. — Pour préparer une émulsion pouvant servir en cosmétique d'agent antisoilaire, on prépare séparément la phase huileuse A

et la phase aqueuse B ayant la composition suivante :

	Parties
A. Dispersion colloïdale d'un mélange de 90 % d'alcool cétylique et d'alcool stéarylique avec 10 % de laurylsulfate de sodium	8,0
Distéarate de polyéthylèneglycol de poids moléculaire 400	5,0
Monostéarate de diéthylèneglycol.	3,0
Myristate d'isopropyle	5,0
Huile de vaseline	5,0
Polyéthylèneglycol de poids moléculaire 300	20,0
Composé de formule (19), (27), (29), (37) ou (49)	1,5
B. p-oxybenzoate de méthyle	0,3
Eau distillée	51,9

On ajoute la phase huileuse A, fondue et chauffée à 70°C, tout en agitant énergiquement, à la phase aqueuse B chauffée à 75°C. On agite l'émulsion jusqu'à ce qu'elle soit froide, puis on la parfume avec 0,3 partie d'un parfum.

Exemple 11. — On prépare de la manière habituelle une solution de :

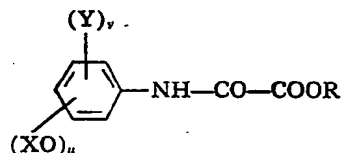
	Parties
Composé de formule (19), (22), (26), (27), (28), (30) ou (31)	3
Polyéthylèneglycol de poids moléculaire 300	40
Propylèneglycol	25
Myristate d'isopropyle	2,5
Ethanol	29,2
Parfum	0,3

On peut utiliser cette solution comme agent protecteur de la peau vis-à-vis des rayons ultraviolets. On la pulvérise avantageusement sur l'épiderme à l'aide d'un atomiseur approprié.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

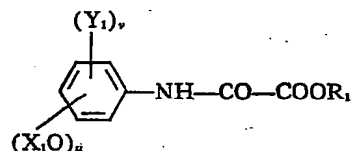
A. Un procédé de protection de matières organiques pouvant être détériorées par les rayons ultraviolets, contre l'effet de ces rayons, procédé caractérisé par le fait qu'on incorpore ou qu'on applique à ces matières des esteramides oxaliques qui répondent à la formule :



où X est un groupe alkyl à 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe du même genre portant des substituants supplémentaires, de préférence des groupes de carboxyalkylester, un groupe alkényl, un groupe aralkyl ou un groupe acyl alipha-

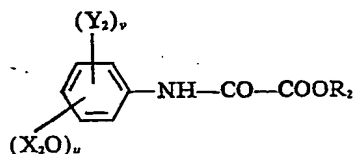
tique ou aromatique, Y est un groupe alkyl à 1 à 12 atomes de carbone, un atome d'halogène, un groupe halogénoalkyl, un groupe phényl, un groupe nitrile, un groupe nitro, un groupe alkyl-amino, un groupe phénylalkyl avec 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkylée, un groupe sulfonique ou sulfamidique, ou encore deux restes Y liés en ortho forment ensemble un noyau aromatique hydrocarbure à 6 maillons et fixé par condensation, et R est un groupe alkyl avec 1 à 18 atomes de carbone, un groupe alkoxy-alkyl avec 1 à 6 atomes de carbone, un groupe benzyl, un groupe phényl, un groupe phényl substitué par des groupes alkyl à 1 à 8 atomes de carbone ou des groupes hydroxy, un groupe cyclohexyl ou un groupe furylméthyl tandis que u et v représentent les nombres 0, 1 ou 2, la somme de u + v étant de 1 à 3 et la valeur 0 comme indice désigne un atome d'hydrogène ; ce procédé peut en outre présenter les caractéristiques suivantes :

1° On incorpore aux matières précitées des esteramides oxaliques ou on applique des produits qui répondent à la formule :



où X₁ est un groupe alkyl avec 1 à 18 atomes de carbone, un groupe alkényl ou un groupe aralkyl, Y₁ un groupe alkyl avec 1 à 12 atomes de carbone, un atome d'halogène, un groupe halogénoalkyl, un groupe phényl, un groupe phényl-alkyl avec 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkylée ou deux restes Y₁ liés en ortho forment un noyau hydrocarbure aromatique à six maillons et fixé par condensation, R₁ représente un groupe alkyl avec 1 à 18 atomes de carbone, ou un groupe benzyl ou un groupe phényl, tandis que u et v représentent les nombres 0, 1 ou 2, la somme de u + v étant de 1 ou 2 et la valeur 0 comme indice indique un atome d'hydrogène ;

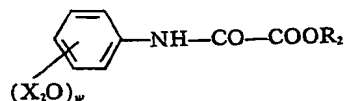
2° On utilise le procédé pour la protection de polycondensats, de produits de polyaddition et du chlorure de polyvinyle en se servant d'esteramides oxaliques qui répondent à la formule :



dans laquelle X₂ désigne un groupe alkyl avec 1 à 18 atomes de carbone, qui peut porter comme substituants des groupes Cl—, HO—, alkoxy avec 1 à 4 atomes de carbone, carboxy, carboxy-alkylester et carboxyamide avec 1 à 12 atomes de carbone, ou un groupe alkényl avec 3 à 4 atomes de carbone, ou le cas échéant un groupe

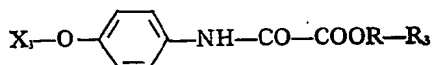
benzyl portant comme substituants des groupes Cl— et méthyl; Y_2 est un atome d'hydrogène, un groupe alkyl avec 1 à 12 atomes de carbone, un atome d'halogène, un groupe halogénométhyl, un groupe phényl ou phénylalkyl, R_2 indiquant un groupe alkyl avec 1 à 8 atomes de carbone et u et v représentent le nombre 0, 1 ou 2, la somme de $u + v$ étant de 1 à 2;

3° On utilise des esteramides oxaliques qui répondent à la formule :



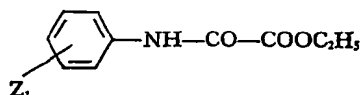
où X_1 est un groupe alkyl avec 1 à 18 atomes de carbone pouvant porter comme substituants des groupes Cl—, HO—, alkoxy avec 1 à 4 atomes de carbone, carboxy, carboxyalkylester et carboxyamide avec 1 à 12 atomes de carbone, un groupe alkényl contenant 3 à 4 atomes de carbone, ou un groupe benzyl portant éventuellement comme substituants des groupes Cl— et méthyl, R_2 est un groupe alkyl avec 1 à 8 atomes de carbone et w représente le nombre 1 ou 2;

4° On utilise des esteramides oxaliques répondant à la formule :



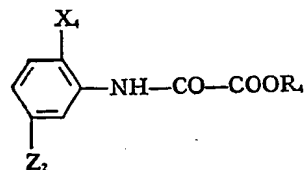
où X_1 est un groupe alkyl avec 1 à 18 atomes de carbone, un groupe benzyl, un groupe acyl aliphatique ou aromatique avec jusqu'à 12 atomes de carbone, un groupe allyl, un groupe carbalcoxyalkyl avec jusqu'à 6 atomes de carbone et R_2 un groupe alkyl avec jusqu'à 18 atomes de carbone, un groupe benzyl, un groupe alkoxyalkyl avec jusqu'à 4 atomes de carbone, un groupe cyclohexyl ou un groupe phényl, qui peut porter lui-même des groupes alkyl avec jusqu'à 4 atomes de carbone ou des groupes hydroxy;

5° On utilise des esteramides oxaliques répondant à la formule :



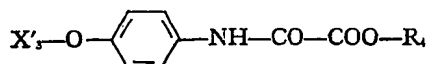
où Z_1 est un groupe alkyl avec 1 à 6 atomes de carbone, un groupe alkoxy avec 1 à 8 atomes de carbone, un groupe alkylamino portant des groupes alkyl avec 1 à 4 atomes de carbone, un atome d'halogène pris parmi Cl et Br, un groupe trifluorométhyl ou un groupe nitro;

6° On utilise des esteramides oxaliques ayant la formule :



où X_1 est un groupe alkoxy avec 1 à 4 atomes de carbone et Z_2 un groupe alkoxy ou alkyl avec 1 à 4 atomes de carbone ou un atome d'halogène et R_1 désigne un groupe méthyl ou éthyl;

7° On protège le chlorure de polyvinyle contre les rayons ultraviolets en utilisant un esteramide oxalique de formule :



où $X'1$ est un groupe alkyl avec 1 à 4 atomes de carbone et R_1 un groupe méthyl ou éthyl;

8° On incorpore les esteramides oxaliques définis ci-dessus à des polycondensats synthétiques, à des produits de polyaddition ou à du chlorure de polyvinyle avant leur mise en forme définitive.

B. Un procédé d'utilisation d'esteramides oxaliques selon A servant à protéger des matières organiques pouvant être détériorées par les rayons ultraviolets.

C. A titre de produits industriels nouveaux des matières organiques constituées surtout par des produits de polycondensation, des produits de polyaddition ou du chlorure de polyvinyle contenant, par rapport aux matières précitées, 0,01 à 10 et de préférence 0,2 à 2 % en poids d'un esteramide oxalique tel que décrit sous A et servant d'agent absorbant les rayons ultraviolets, et plus particulièrement :

9° Une matière organique constituée principalement par un poly- α -oléfine, un polyester non saturé ou du chlorure de polyvinyle et contenant, par rapport à la matière organique précitée, 0,01 à 10 et de préférence de 0,2 à 2 % en poids d'un esteramide oxalique tel que défini sous A;

10° Des préparations cosmétiques utilisées pour la protection contre les rayons ultraviolets et contenant, en plus des composants habituels et connus, 0,01 à 5 % en poids d'un esteramide oxalique tel que décrit sous A.

Société dite : CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

Par procuration :

Alain CASALONGA

THIS PAGE BLANK (USPTO)